

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/054998 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 323/06**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/014122**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2003 (12.12.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
102 58 663.2 13. Dezember 2002 (13.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-Strasse, 65451 Kelsterbach (DE)**.

(72) Erfinder; und

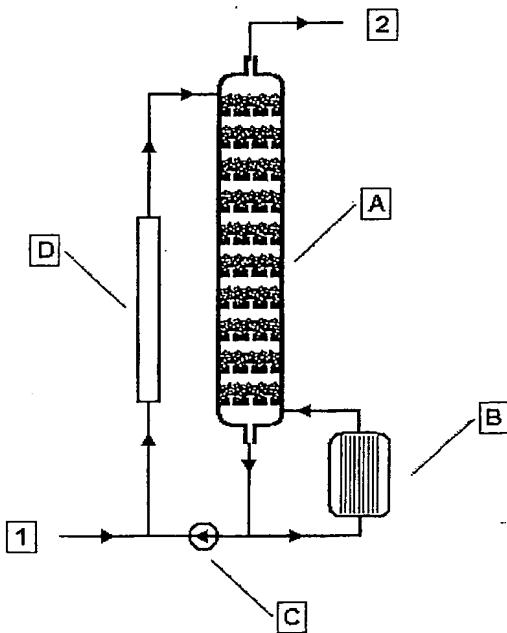
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAUBS, Michael [DE/DE]; Auf dem Weiher 18, 55545 Bad Kreuznach (DE). GÖRING, Matthias [DE/DE]; Langenhainer Strasse 6, 65719 Hofheim (DE). HOFFMOCKEL, Michael [DE/DE]; Lenzhahner Weg 18B, 65527 Niedernhausen (DE). LINGNAU, Jürgen [DE/DE]; Karolingerstrasse 10, 55130 Mainz (DE). MÜCK, Karl-Friedrich [DE/DE]; Schnitterweg 7, 65207 Wiesbaden (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,**

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF TRIOXANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIOXAN



Es bedeuten:  
CAPTION

A: Reaktionskolonne  
REACTION COLUMN  
B: Umlaufverdampfer  
CIRCULATING EVAPORATOR  
C: Pumpe  
PUMP  
D: Rohrreaktor  
TUBULAR REACTOR

1: Formaldehydlösung  
FORMALDEHYDE SOLUTION  
2: Synthesedampf  
SYNTHETIC VAPOR

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing trioxane from aqueous formaldehyde solutions in the presence of acid catalysts. The formaldehyde is reacted into trioxane in a reaction column comprising a circulating evaporator. The formaldehyde solution used as an initial solution is mixed with a lateral flow from the bottom of the reaction column and is fed to the top portion of the reaction column via a tubular reactor. The inventive method is characterized by the fact that it requires little energy and forms a small amount of secondary product.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren. Die Reaktion des Formaldehyds zu Trioxan findet statt in einer Reaktionskolonne mit Umlaufverdampfer, wobei die als Ausgangslösung verwendete Formaldehydlösung mit einem Seitenstrom aus dem Sumpf der Reaktionskolonne gemischt und über einen Rohrreaktor dem oberen Teil der Reaktionskolonne zugeführt wird. Das Verfahren zeichnet sich aus durch niedrigen Energiebedarf und geringe Nebenproduktbildung.

**WO 2004/054998 A1**



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von Trioxan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Trioxan (im folgenden Trioxan genannt) aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart von Säure als Katalysator mit hoher Selektivität und geringem Energieaufwand.

Die Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen ist seit langem bekannt (vgl. z.B. US-A-3,483,214). Nach dem Stand der Technik wird Trioxan aus konzentrierten wäßrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren gebildet. Durch Destillation der Reaktionsmischung wird eine trioxanreiche Gasphase gewonnen. Durch weitere, bekannte Trennverfahren lässt sich daraus reines Trioxan herstellen.

Die DE-A-1,543,390 beschreibt ein Verfahren, bei dem der aus dem Reaktor austretende trioxanhaltige Dampf in einer Kolonne einem weitgehend ausreagierten Reaktionsgemisch entgegengeführt wird. Besonders vorteilhaft wird das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor dem trioxanhaltigen Dampf entgegengeführt. Als Ausgangsmaterial wird Formaldehyd als konzentrierte wässrige Lösung dem Reaktor zugeführt.

Aus der DE-A-4,035,495 ist ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan bekannt, bei dem Acetalpolymere in Gegenwart saurer Katalysatoren abgebaut werden. Das Verfahren wird in einem bekannten Umlaufreaktor mit Verdampfer durchgeführt.

Die genannten Verfahren sind jedoch in folgenden Punkten verbessерungswürdig:

1. Bildung von Nebenprodukten im Reaktor
2. Energieaufwand beim Destillieren der Reaktionsmischung
3. Korrosion im Reaktor bzw. in der Kolonne durch den Katalysator

Aufgabe der Erfindung war es, das Verfahren zur Herstellung von Trioxan bezüglich der genannten Punkte 1. – 3. zu verbessern.

Die Lösung der Aufgabe sei anhand Abb. 1 erläutert:

Die Reaktionsmischung aus wässriger Formaldehydlösung und Katalysator befindet sich in der Reaktionskolonne **A** und füllt deren hold-up-Volumen aus. Aus dem Sumpfstrom der Kolonne **A** wird mittels des Umlaufverdampfers **B** ein Dampfgemisch erzeugt, mit dem die Reaktionskolonne **A** von unten beaufschlagt wird. Ein Teil des Sumpfstromes wird mit frischer Formaldehydlösung **1** gemischt und mit Hilfe der Pumpe **C** über den Rohrreaktor **D** als Rücklaufstrom dem oberen Teil der Reaktionskolonne **A** zugeführt. Der trioxanhaltige Synthesizedampf **2** wird gasförmig als Kopfprodukt der Kolonne abgezogen.

Wie aus Abb.1 ersichtlich und im weiteren Text ausführlich beschrieben, wird dem Rohrreaktor ein Gemisch zugeführt, das im wesentlichen aus frischer, aufkonzentrierter Formaldehyd-Lösung besteht. Dadurch lassen sich bei niedriger Katalysatorkonzentration eine hohe Trioxankonzentration und eine hohe Raum-Zeitausbeute erreichen. Durch die Verwendung einer geringen Katalysatorkonzentration wird die korrosive Wirkung des Katalysators verringert; durch die hohe Trioxankonzentration wird die Trioxankonzentration im Synthesizedampf erhöht und damit der Energieverbrauch verringert und schließlich wird durch die hohe Raum-Zeitausbeute bei niedriger Katalysatorkonzentration die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt.

Als Reaktionskolonne eignen sich alle bekannten Konstruktionen. Sie müssen jedoch aus einem Material gefertigt sein, das den sauren Reaktionsbedingungen widersteht. Geeignete Materialien sind z.B. Nickelbasislegierungen, Tantal oder Zirkonium. Auch kunststoffbeschichtete Kolonnen sind grundsätzlich geeignet.

Die Reaktionskolonne ist ferner durch ihr hold-up-Volumen  $V_K$  charakterisiert. Bevorzugt werden Konstruktionen mit besonders hohem hold-up-Volumen, da das Volumen  $V_K$  einen wesentlichen Teil des gesamten Reaktionsvolumens darstellt. Geeignet sind daher Kolonnen mit Glockenböden oder mit Siebböden mit hohen Wehren.

Als Rohrreaktor eignen sich Gefäße, einfache Rohre oder Rohrbündel. Um ein einheitliches Verweilzeitspektrum zu erzielen, können in dem Rohrreaktor statische Mischer oder als Mischer wirkende Verschlaufungen eingebaut sein.

5 Es hat sich als herausgestellt, daß die in Abb. 1 gezeigte Anlage besonders vorteilhaft betrieben werden kann, wenn folgende Parameter eingehalten werden: Sei  $V_{FF}$  das pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen an frischer Formaldehydlösung und  $V_{sv}$  das pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Kolonnensumpfvolumen, so liegt das Verhältnis  $V_{FF} / V_{sv}$  erfindungsgemäß zwischen 0,5 und 20, bevorzugt zwischen 1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 2 und 5.

15 Der Umlaufverdampfer beinhaltet mit dem Sumpf der Kolonne ein bestimmtes Volumen, das Kolonnensumpfvolumen  $V_{us}$ . Es hat sich herausgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren dann besonders gute Ergebnisse liefert, wenn das Volumen  $V_{us}$  kleiner ist als das hold-up-Volumen der Reaktionskolonne. Sei  $V_K$  das Reaktionsvolumen in der Kolonne, so liegt das Verhältnis  $V_K / V_{us}$  erfindungsgemäß zwischen 1 und 10 und bevorzugt zwischen 2 und 5.

20 Die im Umlaufverdampfer erzeugte Dampfmenge richtet sich nach dem Eingangsstrom an wässriger Formaldehydlösung. Erfahrungsgemäß müssen pro kg einlaufender Formaldehydlösung etwa 0,7 bis 0,9 kg Dampf erzeugt werden. Der formaldehydhaltige Dampf, mit der die Kolonne im unteren Teil beaufschlagt wird, kann aber auch ganz oder teilweise von separaten Quellen, zum Beispiel aus anderen Anlageteilen, stammen. In diesem Fall kann die im Umlaufverdampfer erzeugte Dampfmenge entsprechend reduziert werden. Solche separaten dampfförmigen Formaldehyd-Quellen stehen im Aufarbeitungsteil einer technischen Trioxan-Anlage häufig zur Verfügung. Durch diese Formaldehyd-Dampf-Direktnutzung werden teure Kondensatoren eingespart, die Gesamtleistung der Anlage erhöht und die Prozeßkomplexität verringert. Diese vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Die Konzentration an Formaldehyd im Gemisch 3 liegt zwischen 35 Gew.% und 100 Gew.%, bevorzugt zwischen 45 Gew.% und 75 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 55 Gew.% und 65 Gew.%.

Die aus dem Rohrreaktor austretende Reaktionsmischung soll weitgehend ausreagiert sein, d.h. die Trioxankonzentration soll praktisch den Gleichgewichtswert erreicht haben. Das Volumen des Rohrreaktors wird so bemessen, daß die mittlere 5 Verweilzeit im Rohrreaktor zur Gleichgewichtseinstellung ausreicht. Die dafür erforderliche mittlere Verweilzeit im Rohrreaktor hängt im wesentlichen von der Temperatur und der Katalysatorkonzentration, in etwas geringerem Ausmaß auch von der Formaldehydkonzentration ab. Erfahrungsgemäß liegt die mittlere Verweilzeit zwischen 1 min und 20 min, bevorzugt zwischen 2 min und 10 min. Die 10 Temperatur am Ausgang des Rohrreaktors sollte etwa der Temperatur des obersten Bodens der Reaktionskolonne entsprechen.

Aus dem Sumpf der Reaktionskolonne wird zweckmäßigerweise ein kleiner Seitenstrom kontinuierlich oder absatzweise entnommen, um nichtflüchtige 15 Verunreinigungen des Eingangsstromes sowie nichtflüchtige Nebenprodukte aus dem System zu entfernen.

Erfahrungsgemäß ist es ausreichend, wenn dieser Seitenstrom etwa 0,1% bis 1% 20 des Eingangsstromes beträgt.

Die Konzentration der als Ausgangslösung verwendeten Formaldehydlösung liegt zwischen 50 Gew.% und 85 Gew.%, bevorzugt zwischen 60 Gew.% und 80 Gew.%. Die Temperatur der Lösung beträgt zwischen 60 °C und 150 °C, bevorzugt zwischen 25 70 und 130 °C. Bei Temperaturen über 100 °C muß die Lösung unter Überdruck gehalten werden, um ein Bilden von Dampfblasen zu verhindern.

Als Katalysatoren eignen sich starke Säuren, die gelöst oder ungelöst im Reaktionsgemisch vorliegen. Beispiele sind Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder stark saure Ionenaustauscher. 30 Auch saure Zeolithe oder Heteropolysäuren können verwendet werden. Die Konzentration an Katalysator liegt typischerweise zwischen 0,2 und 10 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,4 Gew.% und 1,9 Gew.%. Unter den löslichen Katalysatoren wird Schwefelsäure bevorzugt.

Als ungelöste Katalysatoren werden handelsübliche, stark saure Ionenaustauscher bevorzugt. Sie können in der Reaktionsmischung suspendiert vorliegen oder in Form von Packungen eingesetzt werden.

5 Die Konzentration an Katalysator richtet sich nach der Konzentration der eingesetzten Formaldehydlösungen. Bei niedrigen Formaldehydkonzentrationen werden höhere Konzentrationen an Katalysator verwendet und umgekehrt. Wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet, so liegt beispielsweise bei einer Formaldehydkonzentration von 60% die Schwefelsäurekonzentration bei 5 – 10  
10 Gew.%, bei einer Formaldehydkonzentration von 80% liegt dagegen die Schwefelsäurekonzentration bei 0,2 bis 4 Gew.%.

Die (mittlere) Temperatur in der Reaktionskolonne hängt ebenfalls von der Konzentration der eingesetzten Formaldehydlösung ab. Mit steigender  
15 Formaldehydkonzentration steigt auch die Kolonnentemperatur. Sie liegt typischerweise zwischen 95 °C und 140 °C, bevorzugt zwischen 100 °C und 125 °C. Bei Temperaturen über 100°C wird die Kolonne unter Überdruck betrieben. Der Überdruck richtet sich nach der Formaldehydkonzentration und der Temperatur. Er liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,1 bar bis 4 bar.

20 Der die Reaktionskolonne verlassende Synthesizedampf enthält neben Trioxan auch noch Formaldehyd, Wasser und leichtflüchtige Nebenprodukte. Ausschlaggebend für den spezifischen Energieverbrauch ist die Trioxankonzentration im Synthesizedampf. Beim Einsatz von 80 Gew.-%-igen Formaldehydlösungen können  
25 Trioxankonzentrationen von bis zu 28 Gew.% erreicht werden.

### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiel 1

Herstellung von Trioxan im Rohrreaktor:

Eine 79%ige wässrige Formaldehydlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure im Massenverhältnis von 100 : 1 gemischt und bei einer Temperatur von 120 °C in einen Rohrreaktor gegeben. Der Rohrreaktor besitzt in der Mitte und am Ende Vorrichtungen zur Probenahme. Die mittlere Verweilzeit wurde aus dem Volumen des Rohrreaktors und der Durchflussmenge gemäß folgender Formel berechnet:

$$t = V_{RR} / V_P$$

Es bedeuten:

10 t: mittlere Verweilzeit in Minuten

$V_{RR}$  : Volumen des Rohrreaktors vom Anfang bis zur Probenahmestelle in Liter

$V_P$  : Volumenstrom durch den Rohrreaktor in Liter / min.

15 Die genommenen Proben wurden mit verdünnter Lauge sofort neutralisiert, um eine nachträgliche Veränderung der Trioxankonzentration auszuschließen. Folgende Abhängigkeit der Trioxankonzentration von der Verweilzeit im Rohrreaktor wurde gemessen:

20 Verweilzeit in Minuten : 2 4

Trioxankonzentration in Gew.-%: 3,2 5,4

Bei einer Dichte der Reaktionslösung von 1,2 kg/Liter errechnet sich daraus eine Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan im Rohrreaktor von 770 kg/m<sup>3</sup>/h bzw. von 650 kg/m<sup>3</sup>/h.

### Beispiel 2:

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch betrug die Konzentration an 30 Schwefelsäure nur 0,5 Gew.%. Folgende Werte wurden gemessen:

Verweilzeit in Minuten : 3 6

Trioxankonzentration in Gew%: 3,1 5,2

Bei einer Dichte der Reaktionslösung von 1,2 kg/Liter errechnet sich daraus eine Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan im Rohrreaktor von  $670 \text{ kg/m}^3/\text{h}$  bzw. von  $540 \text{ kg/m}^3/\text{h}$ .

5

10

←

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren in einer Reaktionskolonne mit Umlaufverdampfer, dadurch gekennzeichnet, daß die als Ausgangslösung verwendete Formaldehydlösung mit einem Seitenstrom aus dem Sumpf der Reaktionskolonne gemischt und über einen Rohrreaktor dem oberen Teil der Reaktionskolonne zugeführt wird.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen an frischer Formaldehydlösung und dem pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen aus dem Sumpf der Reaktionskolonne zwischen 0,5 und 20, bevorzugt zwischen 1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 2 und 5 liegt.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der Reaktionskolonne größer ist als das Kolonnensumpfvolumen.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit im Rohrreaktor zwischen 1 min und 20 min, bevorzugt zwischen 2 min und 10 min. beträgt.

25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an saurem Katalysator unter 2 Gew.% liegt.

6. Verfahren Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Reaktionskolonne über Atmosphärendruck und bevorzugt bei 1,5 bis 2,5 bar<sub>abs</sub> liegt.

30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der formaldehydhaltige Dampf, mit der die Kolonne im unteren Teil beaufschlagt wird, ganz oder teilweise aus separaten Quellen stammt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator stark saure Ionenaustauscher verwendet werden.

## 9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 umfassend

- i) eine Reaktionskolonne (A),
- ii) eine Ableitung für einen Sumpfstrom, die in
- 5 iii) einen Umlaufverdampfer (B) mündet und diesem einen Teil des Sumpfstromes zuführt, wobei
- iv) von dem Umlaufverdampfer eine Ableitung für das erzeugte Dampfgemisch in den unteren Teil der Reaktionskolonne führt,
- 10 v) aus Ableitung ii) vor deren Einmündung in den Umlaufverdampfer (B) eine Ableitung für die Abzweigung eines Teils des Sumpfstromes führt, die
- vi) mit einer Zuleitung für frische Formaldehydlösung in
- vii) einen Rohrreaktor (D) mündet, welcher über eine Ableitung
- viii) in den oberen Teil der Reaktionskolonne (A) mündet.

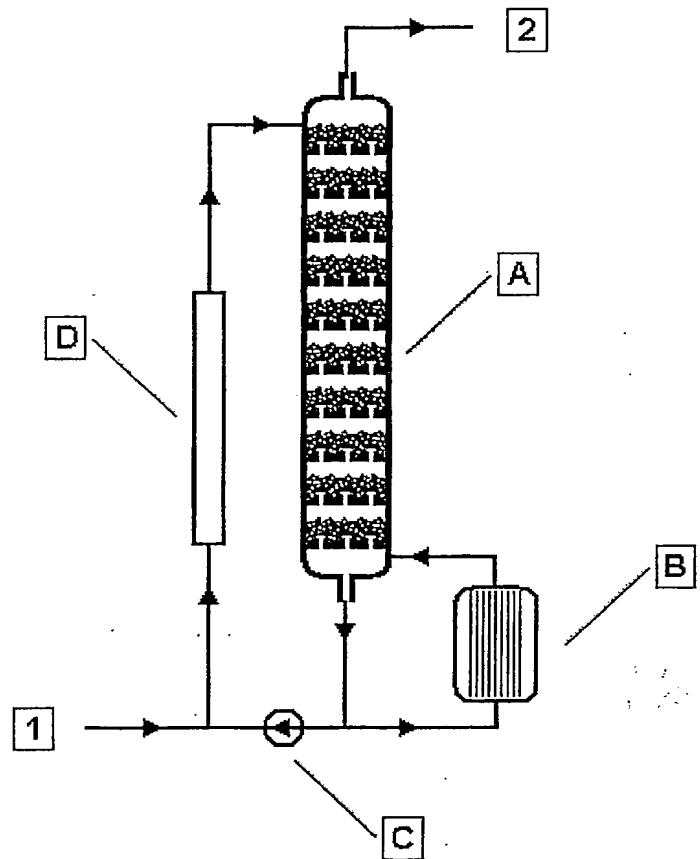
15 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Pumpe (C) vorgesehen ist, mit der ein Teil des Sumpfstromes und der frischen Formaldehydlösung über den Rohrreaktor (D) dem oberen Teil der Reaktionskolonne (A) zugeführt wird.

20 11. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zuleitung vorgesehen ist, mit der formaldehydhaltiger Dampf, der nicht aus dem Umlaufverdampfer (B) stammt, dem unteren Teil der Reaktionskolonne (A) zugeführt werden kann.

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

1/2



5

10

Es bedeuten:

A: Reaktionskolonne

1: Formaldehydlösung

B: Umlaufverdampfer

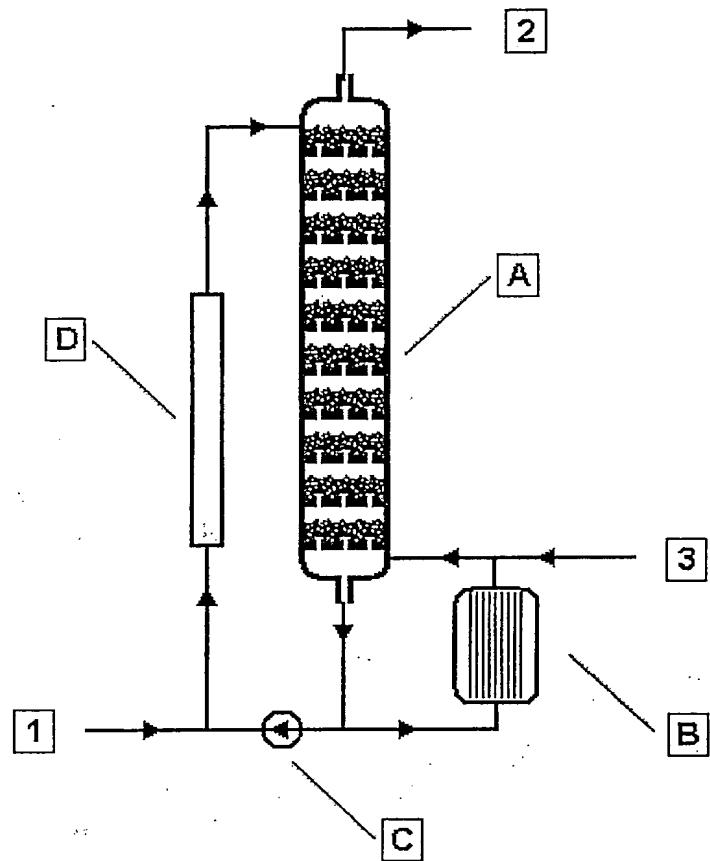
2: Synthesedampf

15 C: Pumpe

D: Rohrreaktor

**This Page Blank (uspto)**

**This Page Blank (uspto)**



### Es bedeuten:

10 A: Reaktionskolonne 1: Formaldehydlösung  
B: Umlaufverdampfer 2: Synthesizedampf  
C: Pumpe 3: Formaldehyd / Wasser - Dampfgemisch  
D: Rohrreaktor

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D323/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 133 669 A (BASF AG) 6 March 1985 (1985-03-06) claims 1,2 ---	1
A	EP 0 484 786 A (HOECHST AG) 13 May 1992 (1992-05-13) cited in the application claim 1 ---	1-11
A	US 3 483 214 A (PALM CHRISTOF ET AL) 9 December 1969 (1969-12-09) cited in the application claim 1 ---	1-11
A	EP 0 148 293 A (KUPPENBENDER HERBERT ;RAUXLOH BERNHARD (DE)) 17 July 1985 (1985-07-17) claim 1 ---	1-11
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2004

Date of mailing of the international search report

05/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 03/14122

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 340 542 A (BAER HELMUET ET AL) 20 July 1982 (1982-07-20) claim 1 -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/14122

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0133669	A	06-03-1985	DE	3328126 A1	21-02-1985
			DE	3483858 D1	07-02-1991
			EP	0133669 A2	06-03-1985
			JP	4075913 B	02-12-1992
			JP	60075478 A	27-04-1985
EP 0484786	A	13-05-1992	DE	4035495 A1	14-05-1992
			AU	8705491 A	14-05-1992
			BR	9104850 A	23-06-1992
			CA	2055131 A1	09-05-1992
			CN	1061412 A	27-05-1992
			CS	9103389 A3	13-05-1992
			EP	0484786 A1	13-05-1992
			HU	59386 A2	28-05-1992
			IE	913894 A1	20-05-1992
			JP	4273869 A	30-09-1992
			MX	9101959 A1	01-06-1992
			PL	292308 A1	01-06-1992
			PT	99451 A	30-09-1992
			ZA	9108832 A	29-07-1992
US 3483214	A	09-12-1969	DE	1643256 A1	07-10-1971
			BE	708689 A	28-06-1968
			DE	1543390 A1	11-09-1969
			FR	1549133 A	06-12-1968
			GB	1199650 A	22-07-1970
			NL	6717749 A	01-07-1968
			SE	348191 B	28-08-1972
EP 0148293	A	17-07-1985	EP	0148293 A1	17-07-1985
US 4340542	A	20-07-1982	DE	2943984 A1	14-05-1981
			EP	0028361 A2	13-05-1981
			JP	56075487 A	22-06-1981

**This Page Blank (usptc)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/14122

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D323/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 133 669 A (BASF AG) 6. März 1985 (1985-03-06) Ansprüche 1,2 ----	1
A	EP 0 484 786 A (HOECHST AG) 13. Mai 1992 (1992-05-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-11
A	US 3 483 214 A (PALM CHRISTOF ET AL) 9. Dezember 1969 (1969-12-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-11
A	EP 0 148 293 A (KUPPENBENDER HERBERT ;RAUXLOH BERNHARD (DE)) 17. Juli 1985 (1985-07-17) Anspruch 1 ----	1-11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. März 2004

05/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolf, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/14122

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 340 542 A (BAER HELMUET ET AL) 20. Juli 1982 (1982-07-20) Anspruch 1 -----	1-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0133669	A	06-03-1985	DE	3328126 A1	21-02-1985
			DE	3483858 D1	07-02-1991
			EP	0133669 A2	06-03-1985
			JP	4075913 B	02-12-1992
			JP	60075478 A	27-04-1985
EP 0484786	A	13-05-1992	DE	4035495 A1	14-05-1992
			AU	8705491 A	14-05-1992
			BR	9104850 A	23-06-1992
			CA	2055131 A1	09-05-1992
			CN	1061412 A	27-05-1992
			CS	9103389 A3	13-05-1992
			EP	0484786 A1	13-05-1992
			HU	59386 A2	28-05-1992
			IE	913894 A1	20-05-1992
			JP	4273869 A	30-09-1992
			MX	9101959 A1	01-06-1992
			PL	292308 A1	01-06-1992
			PT	99451 A	30-09-1992
			ZA	9108832 A	29-07-1992
US 3483214	A	09-12-1969	DE	1643256 A1	07-10-1971
			BE	708689 A	28-06-1968
			DE	1543390 A1	11-09-1969
			FR	1549133 A	06-12-1968
			GB	1199650 A	22-07-1970
			NL	6717749 A	01-07-1968
			SE	348191 B	28-08-1972
EP 0148293	A	17-07-1985	EP	0148293 A1	17-07-1985
US 4340542	A	20-07-1982	DE	2943984 A1	14-05-1981
			EP	0028361 A2	13-05-1981
			JP	56075487 A	22-06-1981

This Page Blank (uspto)